

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-271479

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

---

(51)Int.Cl.

C08L 21/00

C08J 3/24

C08K 7/04

---

(21)Application number : 05-029656

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 27.01.1993

(72)Inventor : SZENTIVANYI ZSOLT  
MEZGER MARTIN DR  
IGARASHI NOBUO  
FUKUDA KOJI  
NAKAMURA ATSUSHI

---

(30)Priority

Priority number : 92 4202976    Priority date : 03.02.1992    Priority country : DE

---

(54) VULCANIZABLE RUBBER COMPOSITION HAVING EXCELLENT PROCESSABILITY, GOOD HEAT RESISTANCE AND GOOD MECHANICAL AND DYNAMIC PROPERTIES

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber composition having excellent processability without detriment to mechanical and dynamic properties and heat resistance.

CONSTITUTION: There is provided a vulcanizable rubber composition containing 5-100 wt.% asymmetrical acicular filler having a diameter of 0.05-10  $\mu$  m and a length/diameter ratio of 5-120 and having a surface of an alkalinity of a pH>7.

	(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
	C 0 8 L 21/00	K D W	8218－4 J		
	C 0 8 J 3/24		9268－4 F		
【公開番号】	C 0 8 K 7/04		7242－4 J		

特開平5－271479

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

	(21)出願番号	特願平5-29656	(71)出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESSELLS CHAFT ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルクー ゼン1・バイエルベルク (番地なし)
【公開日】	(22)出願日	平成5年(1993)1月27日	(72)発明者	ツゾルト・スツエンティフアニイ 東京都品川区旗の台6丁目13-11
平成5年(1993)10月19日	(31)優先権主張番号	P 4 2 0 2 9 7 6, 7	(72)発明者	マルティン・メツツガー ドイツ連邦共和国デー5093プルシヤイト・ ベニングハウゼン55
	(32)優先権主張日	1992年2月3日	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
	(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		
【発明の名称】				
優れた加工性、良好な耐熱性及び良好な機械的及び動的特性を有する加硫性のゴム組成物				

(54)【発明の名称】 優れた加工性、良好な耐熱性及び良好な機械的及び動的特性を有する加硫性のゴム組成物

【国際特許分類第5版】

(57)【要約】

【目的】 機械的及び動的特性及び耐熱性を損なうこと

C08L 21/00なく優れた加工特性を有するゴム組成物を提供する。

【構成】 0. 0 5 ないし 1 0 μ m の直径及び 5 ないし

C08J 3/241 2 0 の長さ／直径の比率を有し、p H > 7 のアルカリ

性の表面を有する不斉の、針状の充填剤を 5 ないし 1 0

C08K 7/040 重量％含有する加硫性のゴム組成物。

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【全頁数】 5

【出願番号】

特願平5－29656

【出願日】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.05ないし10 $\mu$ mの直径及び5ないし120の長さ／直径の比率を有し、アルカリ性の表面を有する、不斉の、針状の充填剤を、加工されるゴムを基準として5ないし100重量%含有する加硫性のゴム組成物。

【請求項2】 針状の充填剤がpH>7のアルカリ性の表面を有することを特徴とする加硫性のゴム組成物。

【請求項3】 加硫ゴムを製造するための請求項1に記載したゴム組成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明はアルカリ性の表面を有する不斉の、針状の充填剤を含有する加硫性のゴム組成物、及びゴム製品例えばV-リブベルト、歯型ベルト、押出形材及び成型品の製造のためのゴム組成物の使用に関する。

【0002】淡色の補強充填剤が頻繁に添加されるゴム組成物は、加工の点で問題を生じることが知られている。そこで、このような充填ゴム組成物の加工性を、そのゴム組成物の機械的特性及び／または耐熱性を大きく損なうことなく改善しようとする試みは多い。しかしいままでもこの問題は満足すべき解決はされていない。

【0003】驚くべきことに、アルカリ性の表面を有する不斉の(asymmetric)、針状(needle-shaped)の充填剤で充填された加硫性のゴム組成物は、そのゴム組成物の機械的及び動的特性または耐熱性を損なうことなく優れた加工特性を有することが見いだされた。機械的特性及び耐熱性は、該充填剤と他の充填剤例えばカーボンブラックを混合することによりむしろ改善された。

【0004】本発明は、このように0.05ないし10 $\mu$ m、好ましくは0.2ないし0.5 $\mu$ mの直径、及び5ないし120、好ましくは20ないし100の長さ／直径比率を有し、加工されるゴムを基準として5ないし100重量%、好ましくは20ないし80重量%の、アルカリ性の表面を有する、不斉の、針状の充填剤を含有する加硫性のゴム組成物に関する。

【0005】不斉の、針状の充填剤は、好ましくはpH>7、最も好ましくはpHが7.5ないし11のアルカリ性の表面を有する。

【0006】針状の充填剤は、例えばカリウムチタニウムウイスキー(potassium titanium whiskers)(大塚化学(日本)のTofica Y)及び／または針状の珪酸カルシウム(バンデルビルト社(米国)(Vanderbilt Co.)のVansil<sup>®</sup> G)を使用することができる。

【0007】針状の充填剤及びカリウムチタニウムウイスキーは、他の通常使用される充填剤、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、タルクまたは白亜(chalk)との混合物として加硫性ゴム組成物に添加することもまた可能である。これらの充填剤の量

は製造されるゴム製品の所望の特性に依存し、事前の試験により容易に決定することができる。これらの充填剤は、通常、ゴム100重量部を基準として、約10ないし100重量部、好ましくは20ないし80重量部添加される。

【0008】粗原料混合物または加硫ゴムの特定の特性を得るため他の補助薬剤、例えば可塑剤、樹脂及び安定剤を加硫性のゴム組成物に添加することがもちろん可能である。これらの補助薬剤は、通常、量で添加される。最も好適な量は、適当な事前の試験により簡単に決定することができる。

【0009】該針状の充填剤は、既知のゴムに、通常使用される混合機により混合することで、混和することができる。使用されるゴムは、天然ゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、エチレン-プロピレン-ジエンポリマー、イソブチレン-イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム及び上述のゴムの混合物であってよい。これらのゴムは、知られており、概説がウルマン(Ullmann)第4版(1977年)、13巻、581頁以下に載っている。本発明のゴム組成物から加硫の通常の方法により加硫ゴムを製造することができ、それはいかなる考え得る構造(長靴下、シール、駆動要素例えばV-リブベルト及び歯型ベルト、摩擦要素及び成型品)で使用される。

## 【0010】

## 【実施例】

使用される成分

NR: 天然ゴム SMR5

NBR I: バイエル社(レバークーゼン)のニトリルゴム、アクリロニトリル含有量34重量%、ムーニー粘度45(ML 1+4)/100°C

HNBR I バイエル社(レバークーゼン)のブタジエン/アクリロニトリルコポリマーの水素化物、アクリロニトリル含有量34重量%、及び残留二重結合含有量3.8重量%、及びムーニー粘度70(ML 1+4)/100°C

HNBR II バイエル社(レバークーゼン)のブタジエン/アクリロニトリルコポリマーの水素化物、アクリロニトリル含有量34重量%、及び残留二重結合含有量6重量%、及びムーニー粘度72(ML 1+4)/100°C

HNBR III バイエル社(レバークーゼン)のブタジエン/アクリロニトリルコポリマーの水素化物、アクリロニトリル含有量39重量%、及び残留二重結合含有量1重量%、及びムーニー粘度78(ML 1+4)/100°C

酸化マグネシウム メルク社(米国)のマグライト<sup>®</sup>(Maglite)

沈降シリカ バイエル社（レバークーゼン）のフルカシル<sup>®</sup>S (Vulkasil) S  
 チタン酸カリウム  
 ウイスカ 大塚化学（日本）のトフィカ (Tofica Y)  
 カーボンブラック  
 CB N 550 ベセリング (Wesseling)  
 デグサ社  
 エーテル  
 チオエーテル バイエル社（レバークーゼン）のフルカノール<sup>®</sup>OT (Vulkanol)  
 酸化亜鉛 バイエル社（レバークーゼン）のチンクオキシダイチフ (Zinkoxidativ)  
 ODPA バイエル社（レバークーゼン）のフルカノクス (Vulkanox) OCD  
 ZMMBI バイエル社（レバークーゼン）のフルカシト (Vulkacit) ZMB-2  
 スチレン化  
 ジフェニルアミン バイエル社（レバークーゼン）のフルカノクス (Vulkanox DDA)  
 TBBS バイエル社（レバークーゼン）のフルカシト (Vulkacit) NZ  
 TMTD バイエル社（レバークーゼン）のフルカシト<sup>®</sup>チウラムC (Vulkacit Thiuram) C

CBS バイエル社（レバークーゼン）のフルカシト (Vulkacit) CZ/MG  
 配合

混合物は、ローラー温度30℃及び摩擦比1ないし1.2でローラーで製造された。混合時間は約20ないし30分間であり、その間に混合される材料は、50ないし70℃の温度に加熱された。

【0011】充填剤の量はそれぞれの場合、ほぼ同一の硬さ（ショア硬度A）を有する加硫ゴムが製造されるように計算された。

【0012】加硫性の混合物は、以下の加硫条件において、20×20cmの大きさのプレートで製造するために使用された。硫黄を含有する加硫システムが使用される場合、15～20分間、160℃で加硫。過酸化物架橋システムが使用される場合、10分間190℃で加硫。

【0013】加硫されたプレートからDINに従ってS-2ロッドを打ち抜き、そして機械的特性を決定するために試験した。

【0014】得られた値は、下記の表に示した。配合表に示した数字は重量部である。

【0015】実施例1

【0016】

【表1】

NV.	表 1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NR	100	100	-	-	-	-	-	-
NBR I	-	-	100	100	-	-	-	-
HNBR I	-	-	-	-	100	100	100	100
ステアリン酸	1	1	1	1	0.75	0.75	0.75	0.75
MgO	-	-	3	3	-	-	-	-
沈降シリカ	40	-	40	-	-	-	-	-
チタン酸カリウム								
ウイスカ**	-	65	-	65	20	40	65	-
カーボンブラック								
CB N 550	-	-	-	-	-	-	-	50
エーテルチオ								
エーテル*	-	-	8	8	10	10	10	10
ZnO <sub>2</sub>	-	-	-	-	5	5	5	5
ZnO	3	3	3	3	-	-	-	-
ODPA	1	1	1.5	1.5	-	-	-	-
ZMMBI	-	-	1.0	1.0	1	1	1	1
スチレン化ジフェ								
ニルアミン	-	-	-	-	1	1	1	1
TBBS	0.8	0.8	0.7	0.7	-	-	-	-
TMTD	-	-	3.0	3.0	2	2	2	2
イオウ	1.5	1.5	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5

	CBS		-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
<hr/>										
混合物のムーニー粘度										HNBR I: ACN 34重量% ; ML (1+4) 100℃=70 ;
ML (1+4) 100℃ (ME)	74	11	77	35	40					3.8% 残留二重結合含有量
43 46 74										* Vulkanol OT (Bayer AG)
硬度(ショアA)	62	55	71	68	59					** Tofica Y (大塚化学株式会社 日本)
63 67 72										【0017】
NR: SMR 5										【表2】
NBR I: ACN 34重量% ; ML (1+4) 100℃=45										

表 1 (続き)

NV.	1	2	3	4	5	6	7	8
熱空気老化後の 破断点伸び ( $D_t - D_0$ )/ $D_0$ (%) 100								
1. 100°C 72h	-30	-14	-	-	-	-	-	-
2. 140°C 72h	-	-	-46	-19	-1	+3	+10	-13
3. 140°C 336h	-	-	-	-	-17	-16	-8	-52

結果 1) 針状の充填剤を使用したすべての場合において、淡色の補強充填剤及びカーボンブラックと比較して、より高いドーズ (doses) が得られ、そして加硫ゴムのほぼ同様な硬さにおいて顕著により低いムーニー粘度が得られた。

【0018】2) 針状の充填剤を使用したすべての場合において、老化処理の測定としての破断点伸びの変化は顕著により少なかった。

【0019】

【表3】

表 2

NV.	1	2	3	4	5	6	7
HNBR II	100	100	100	-	-	-	-
HNBR III	-	-	-	100	100	100	100
ステアリン酸	0.75	0.75	0.75				
ZnO	3	3	3	2	2	2	2
MgO				2	2	2	2
チタン酸カリウム							
ウイスカ	75	-	37	75	-	50	25
N 550 カーボン ブラック	-	44	22	-	-	-	-
N 762 カーボン ブラック				-	63	21	42
フタル酸ポリ エステル***	7	7	7	-	-	-	-
ODPA	2	2	2	1	1	1	1
ZMMBI	2	2	2	0.4	0.4	0.4	0.4
TAIC*				1.5	1.5	1.5	1.5
過酸化物**				7	7	7	7
イオウ	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-
CBS	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-
TMTD	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-

\* TAIC: アクゾ社のトリアリルイソシアヌレート

\*\* 過酸化物: ビス-(ters.-ブチルペルオキシイソプロ

ビル)-ベンゼン 40% アクゾ社

\*\*\* (R)Ultramol11 PP バイエル社 レバークーベン

ODPA: オクチル酸ジフェニルアミン

ZMMBI: 4-及び5-メチルメルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩

CBS: ベンズチアゾリル-2-シクロヘキシルスルフエンアミド

TMTD: テトラメチルチウラムジスルフィド

【0020】

【表4】

表 2 (続き)

	1	2	3	4	5	6	7
混合物のムーニー粘度							
ML(1+4)100°C (ME)	52	76	62	74	102	85	95
硬度(ショアA)	69	69	69	73	73	73	73
強さ(kp/cm <sup>2</sup> )	143	309	334	122	263	207	242
伸び(%)	610	610	603	294	228	281	269
熱空気老化後の 破断点伸び (D <sub>t</sub> -D <sub>0</sub> )/D <sub>0</sub> 100(%)							
140°C 72h	-16	-38	-23	-	-	-	-
140°C 24h	-5	-17	-12	-	-	-	-
175°C 72h				0	-25	-11	-15

結果: 加硫ゴムの同一の硬さにおいて、針状の充填剤を含有する混合物は再び顕著に低い混合物の粘度を示した。

【0021】破断点伸びの比較保存として測定される針状の充填剤を含有する加硫ゴムの耐老化性もまた顕著により良好であった。

【0022】本発明の主な構成と態様は以下の通りである。

【0023】1. 0.05ないし10μmの直径及び5ないし120の長さ/直径の比率を有し、アルカリ性の

表面を有する、加工されるゴムを基準として5ないし100重量%の不斉の、針状の充填剤を含有する加硫性のゴム組成物。

2. 使用される針状の充填剤がカリウムチタニウムウイスカであることを特徴とする1記載の加硫性のゴム組成物。

【0024】3. 針状の充填剤がpH>7のアルカリ性の表面を有することを特徴とする加硫性のゴム組成物。

【0025】4. 加硫ゴムを製造するための請求項1に記載したゴム組成物の使用。

フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 信夫  
神奈川県横浜市港北区新吉田町1518

(72)発明者 福田 浩治  
愛知県豊橋市小松町109

(72)発明者 中村 篤  
愛知県豊橋市東小浜町38-3